

[研究简报]

高 pH 介质中 1-氨基萘的双重荧光 ——氨基的激发态酸式电离

马丽花 温珍昌 孙向英 江云宝

(厦门大学化学系, 教育部现代分析科学重点实验室, 厦门 361005)

关键词 1-萘胺; 氨基激发态酸式电离; 双重荧光

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)07-1125-03

1-萘胺(NA)的基态与激发态电离已有诸多报道,但主要集中于低pH介质中1-萘胺离子的酸碱电离过程,并已在NA的酸性水溶液中观察到了分别对应于萘胺离子和中性萘胺分子的双重荧光^[1].萘胺本身作为“酸”的酸碱电离研究则未见报道.已知苯胺的基态 pK_a 高达25^[2],这可能是难于观察到NA基态酸式电离的重要原因之一.近年来,由于对认识光合作用原初过程具有重要启示意义,有关光诱导激发态质子转移和电子转移偶合的研究备受关注^[3-5],并且已经注意到二者之间的相互促进作用.在激发态NA分子中,由于分子内发生电荷转移(ICT)过程^[6,7],氨基原子上电荷密度下降,氨基的酸性将可能大幅度提高^[8],从而有可能在高pH介质中观察到萘胺的激发态酸碱电离过程.因此,我们设计合成了NA的系列衍生物1-萘胺乙酸(NAA)和1-萘胺二乙酸(NADA),研究了NA, NAA, NADA和1-二甲氨基萘(DMAN)(图1)在高pH水溶液中的荧光光谱,首次观察到了NA和NAA在高pH介质中的双重荧光,揭示了1-萘胺中氨基的激发态酸式电离性质.

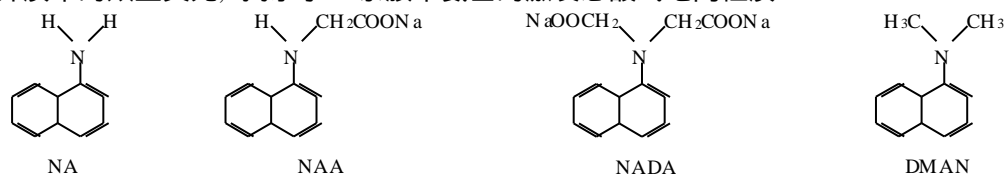


Fig 1 The structures of 1-naphthylamine and derivatives

1 实验部分

NAA 按文献[9, 10]方法由NA和氯乙酸在NaOH水溶液中回流得到. NADA由NAA与氯乙酸反应制得,其结构经¹H NMR(D₂O为溶剂)确定. NA为上海试剂一厂产品,经无水乙醇重结晶. DMAN为Fluka试剂,直接使用. 溶液碱性由氢氧化钠水溶液调节, pH由氢氧化钠浓度估算. 所用用水为KMnO₄存在下重蒸馏的二次去离子水. 荧光光谱在日立F-4500荧光光谱仪上测绘,光谱仪激发和发射单色器的狭缝均为5.0 nm,扫描速率240 nm/m in,激发波长320 nm,用积分荧光光谱的峰面积计算相对荧光强度. 吸收光谱在Beckman DU-7400光谱仪上测定,1 cm石英液池.

2 结果与讨论

分别考察了NA及其衍生物在水-有机溶剂二元介质中的荧光光谱,发现随着溶剂极性降低荧光光谱蓝移,水-乙醇混合溶剂中NADA的荧光发射峰由纯水介质中的436 nm单调蓝移至乙醇体积分数为0.6时的429 nm和0.9时的414 nm,表明NA及其衍生物的发射态具有分子内电荷转移特征.

改变水溶液pH值,发现当pH高于13.6时,NA水溶液发射双重荧光,相应的峰位置分别位于447 nm和545 nm,如图2所示.随着溶液pH升高,447 nm处荧光峰强度降低,同时545 nm处荧光

收稿日期: 2000-07-07

基金项目: 教育部优秀青年教师基金(批准号: 教人司2000-11)和国家自然科学基金(批准号: 29975023)资助

联系人简介: 江云宝(1963年出生),男,博士,教授,博士生导师,主要从事荧光光谱分析

峰强度增大, 并且在约 520 nm 处可观察到等发射点, 表明溶液中发生了取决于 pH 大小的具有确定化学计量比的型体转化平衡。分别以

447 nm 和 545 nm 为荧光监测波长绘制 NA 的激发光谱, 发现二者对应的激发光谱相同, 表明 447 nm 和 545 nm 荧光发射态具有相同的激发途径, 即 545 nm 荧光发射态系由 447 nm 发射态衍生而成。鉴于该激发态衍生反应的 pH 相关性, 可以认为, 高 pH 水溶液中 NA 的双重荧光系激发态酸碱离解反应所涉及的酸碱形态的发光。吸收光谱研究证实, 在相同 pH 范围内未发生 NA 的基态酸碱离解。

由于在上述 pH 范围内 NA 以中性形式存在^[11], 我们所观察到的 NA 激发态酸碱离解应为涉及氮氢键断裂的氨基“酸式”离解。并在 NA 的类似物 1-萘胺乙酸钠(NAA)的强碱性介质中观察到了与 NA 类似的双重荧光, 但在 NADA 和 DMAN 的强碱性溶液中却不能观察到双重荧光。比较 NA 和 NAA 与 NADA 和 DMAN 的结构发现, 只有前两者分子中氨基上含有可离解的氢原子, 表明 NA 和 NAA 在强碱性介质中的双重荧光及其随介质 pH 的变化确系分子中氨基的激发态“酸”式离解之故, 并且“酸”、“碱”式型体对应的荧光峰分别位于 447 nm 和 545 nm。由双重荧光强度比的 pH 滴定曲线(图 3)估计 NA 和 NAA 的激发态 pK_a^* 在 14~15 之间, 较胺类的基态 pK_a ^[12] 明显降低。无疑, 激发态 ICT 反应极大地促进了相关的质子转移反应。

我们首次观察到 1-萘胺及其 *N*-单取代衍生物的激发态氨基酸式电离及对应的激发态酸碱式荧光发射, 这一结果对于深入研究氨基萘类重要染料的基础光物理性质和高 pH 荧光传感新体系的设计^[13]具有理论和应用意义。

参 考 文 献

- 1 CHEN Guo-Zheng(陈国珍), HUANG Xian-Zhi(黄贤智), XU Jin-Gou(许金钧) *et al.* Fluorimetric Analysis, 2nd Ed (荧光分析法, 第二版) [M], Beijing: Science Press, 1990
- 2 GAO Zhen-Heng(高振衡). Physical Organic Chemistry (物理有机化学) [M], Beijing: People's Education Press, 1982: 316
- 3 Ward M. D. Chem. Soc. Rev. [J], 1997, **26**: 365—375
- 4 Jiang Y. B. Spectrochim. Acta, Part A [J], 1999, **55**: 833—837
- 5 Decornet H., Schiffer S. H. J. Phys. Chem. [J], 2000, **104**: 9 370—9 384
- 6 R ükert I. Ph. D. Thesis, G ttingen University [D], Germany, G ttingen: Cuvillier Verlag G ttingen, 1998: 113—114
- 7 Chen H., Jiang Y. B. Chem. Phys. Lett. [J], 2000, **325**: 605—609
- 8 Schuman S. G.; Ed.: Modern Fluorescence Spectroscopy, Vol 2 [M], New York: Plenum Press, 1976: 239—275
- 9 CHEN Rong-Ti(陈荣梯), ZHANG Yun-Wen(张蕴文). Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 1959, **25**: 371—376
- 10 MA Li-Hua(马丽花), WEN Zhen-Chang(温珍昌), SUN Xiang-Ying(孙向英) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(9): 1 377—1 379
- 11 Tsutsumi K., Shizuka H. Z. Phys. Chem. [J], 1978, **111**: 129—142
- 12 Cheng J. P., Liu B., Zhao Y. *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 9 987—9 992
- 13 de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T. *et al.* Advances in Supramolecular Chemistry [M], Greenwich (CT, USA): JAI Press Inc., 1997: 1—53

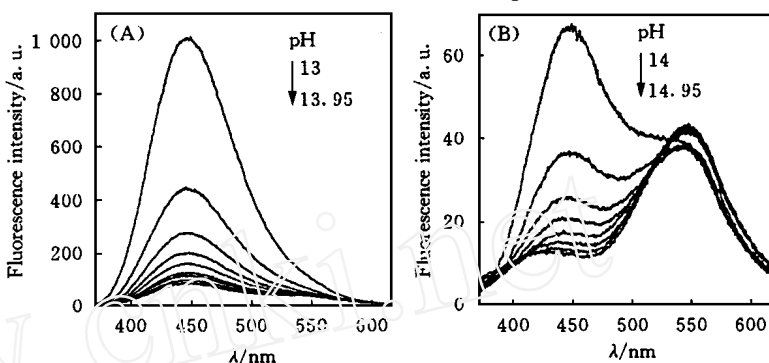


Fig 2 Fluorescence spectra of NA in aqueous solutions of different pH values

[NA] = 3.0×10^{-5} mol/L; Solution pH was tuned by 10 mol/L NaOH.

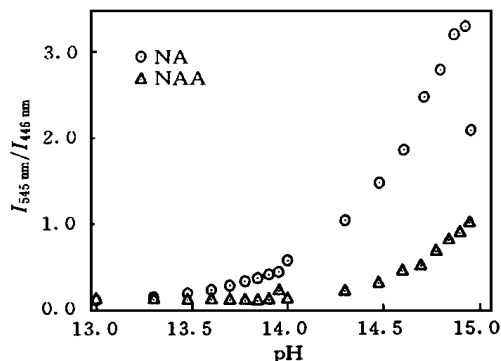


Fig 3 The dual fluorescence intensity ratio of NA and NAA as a function of pH

Dual Fluorescence from Aqueous 1-Naphthylamine Solutions of High pH

Excited-State Acidic Dissociation of Naphthylamine

MA Lihua, WEN Zhen-Chang, SUN Xiang-Ying, JIANG Yun-Bao*

(Department of Chemistry, the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Dual fluorescence at ca. 447 nm and 545 nm was observed from the aqueous 1-naphthylamine (NA) solutions at pH higher than 13.6. Similar dual fluorescence was also found with sodium 1-naphthylamine acetate (NAA), but not with *N,N*-disubstituted 1-aminonaphthalenes such as sodium 1-naphthylamine diacetate (NADA) and 1-dimethylaminonaphthalene (DMAN). No change in absorption spectra of NA and NAA was observed in this pH region. It was proposed that the dual fluorescence observed with NA and NAA was due to the excited state dissociation of the primary and secondary amines at high pH. From the dual fluorescence intensity ratio pH titration curve, the pK_a^* 's of NA and NAA were estimated to be between 14 and 15 which are much lower than the ground state pK_a . The novel approach is such a simple, convenient and frequent analysis technique that it can be widely used in detecting the substitutional derivatives of aminonaphthalene.

Keywords 1-Naphthylamines; Excited-state ionization of amino group; Dual fluorescence

(Ed: A, G)

2000 年度入选美国《化学文摘》(CA) 千种表的中国科技期刊*

序号	刊名	名次	序号	刊名	名次	序号	刊名	名次
1	科学通报(英文版)	175	29	化学世界	565	57	化学通报	787
2	高等学校化学学报	176	30	中国医药学杂志	572	58	中草药	792
3	分析化学	186	31	化学研究与应用	574	59	药物分析杂志	798
4	中国化学快报(英文版)	190	32	涂料工业	580	60	无机化学学报	814
5	高分子材料科学与工程	293	33	第四军医大学学报	582	61	现代化工	815
6	物理学报	330	34	光谱实验室	595	62	工业水处理	822
7	食品科学	341	35	色 谱	607	63	中国免疫学杂志	831
8	中国病理生理杂志	357	36	广东微量元素科学	611	64	材料研究学报	833
9	化学学报	362	37	黄 金	619	65	中国化学	834
10	中国物理快报(英文版)	363	38	高能物理与核物理	621	66	燃料化学学报	842
11	功能材料	382	39	催化学报	635	67	腐蚀与防护	846
12	金属学报	384	40	计算机与应用化学	640	68	环境科学学报	858
13	精细化工	402	41	分析实验室	643	69	应用与环境生物学报	864
14	药化学报	412	42	金属热处理	645	70	化工学报	872
15	光谱学与光谱分析	415	43	高分子学报	678	71	化学物理学报	873
16	理化检验(化学分册)	418	44	石油炼制与化工	684	72	冶金分析	876
17	中国药理学杂志	447	45	生物化学与分子生物学报	690	73	河南化工	879
18	植物学报	471	46	半导体学报	691	74	生物化学与生物物理进展	885
19	分析测试学报	472	47	化工时刊	692	75	植物生理学通讯	886
20	中国药理学通报	486	48	中国化学会会志(台北)	699	76	沈阳药科大学学报	892
21	材料保护	489	49	金属热处理学报	722	77	有机化学	907
22	无机材料学报	508	50	食品工业科技	727	78	核技术	911
23	应用化学	521	51	华东理工大学学报	755	79	分析科学学报	916
24	中国医药工业杂志	543	52	华西药理学杂志	767	80	铸 造	924
25	第三军医大学学报	549	53	上海化工	775	81	稀有金属材料与工程	945
26	中国有色金属学报	554	54	中国中药杂志	777	82	生物化学与生物物理学报	951
27	物理化学学报	558	55	中华医学杂志	779	83	环境科学	956
28	石油化工	563	56	化学试剂	782	84	中国油脂	973

* 厦门大学化学化工学院资料室黄秀菁供稿